Beiträge zur Kenntniss

der

Elemente

der

Cerium- und Yttriumgruppe

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät der klg. bayr.

Friedrich-Alexander Universität Erlangen

eingereicht

von

Karl Bröckelmann

aus Wiesbaden.

Erlangen.

Druck von Aug. Vollrath's k. b. Hofbuchdruckerei.

1891.

Meinen teuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545819_0068

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Prof. Dr. Gerhard Krüss, auf dessen Anregung und unter dessen freundlicher Leitung vorliegende Arbeit entstand, für seinen mir so wertvollen Beistand und reichlich erteilten Rat, sowie auch meinen hochverehrten Lehrern, Herren Prof. Dr. A. Ritter von Baeyer und Prof. Dr. H. Freiherr von Pechmann für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Inhalts-Verzeichniss.

Seite

Einleitung 9

Untersuchung des Keilhauites 11

Gewinnung von Didym-Material aus Gadoliniten, ohne fraktioniertes Abtreiben der Nitrate . 17

Verhalten der seltenen Erden gegen Kaliumoxalat 24

Verhalten von neutralen Nitratlösungen seltener Erden gegen Alkohol 26

Schluss 29

Einleitung.

Die Chemie der seltenen Erdmetalle gehört zu den am schwierigsten zugänglichen Gebieten der anorganischen Chemie. Nicht nur, dass das zur Ausführung der Arbeiten auf diesem Gebiete erforderliche Material kostbar ist, es setzt auch die ausserordentlich grosse analytische Verwandtschaft der einzelnen seltenen Erden dem Chemiker die grössten Schwierigkeiten bei Trennung dieser Oxyde in den Weg.

Ausgezeichnetste Forscher haben umfangreiche Untersuchungen über die Metalle der Cerium- und Yttrium-Gruppe ausgeführt und doch liegen über eine Anzahl von seltenen Erden nur lückenhafte Mittheilungen vor. So sind beispielsweise die Oxyde des Terbiums, Thuliums, Holmiums bis jetzt nur durch wenige Merkmale charakterisiert. Selbst das Erbium und Didym, deren Oxyde zu den am eingehendst studierten Körpern unter den Absorptionsspektra erzeugenden Erden gehören, sind noch keineswegs sicher in das natürliche System der Elemente eingereiht. Nach Auer von Welsbach[1])

[1]) Wiener Monatsh. d. Ch. 6, 477.

haben wir es im Didym mit einem zusammengesetzten Körper zu thun, dessen Bestandtheile mit den Namen Neodym und Praseodym[1]) belegt wurden. Und auch diese Körper sollen nach Untersuchungen von G. Krüss und L. F. Nilson,[2]) ebenso wie das Erbium, Holmium, Samarium, Thulium, zusammengesetzter Natur sein. Für das Praseodidym bestätigte vor Kurzem Bettendorf[3]) diese auf spektralanalytische Beobachtungen gestützte Behauptung.

Wenn, trotz angestrengtester Arbeit Vieler, der Schleier, welcher die wahre Natur dieser Elemente noch verhüllt, nur zum geringsten Teil gelüftet werden konnte, so schien auch die Beschäftigung mit diesem Gebiete der Chemie von vornherein keine ausgiebige wissenschaftliche Beute zu verheissen. Es möge deshalb die folgende, vom Verfasser auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Gerh. Krüss unternommene Untersuchung auch nur als ein geringer Beitrag zur Kenntniss der Elemente der Cerium- und Yttrium-Gruppe betrachtet werden.

Ohne Zweifel fehlt es uns an auch nur annähernd exakten Methoden zur Trennung der seltenen Erden, denn die meisten der häufiger angewandten Trennungsmethoden sind zum Teil noch nicht zuverlässiger Weise ausgebildet. Es wurde deshalb während der folgenden Versuche bei Aufarbeitung von Rohmaterialien, die aus Keilhauit und Gadolinit stammten, eine Reihe teils alter, teils neuer Trennungsmethoden für die verschiedenen Glieder der Cerium- und Yttrium-Gruppe eingehend studiert und die erhaltenen Resultate stets auf spektroskopischem Wege, sowie auch auf dem Wege der Molekulargewichtsbestimmung kontroliert.

---

[1]) Es ist wohl besser die Bezeichnung Neodidym und Prosecodidym zu wählen.

[2]) Berichte der Deutsch-chem.-Ges. 20, 2134.

[3]) Liebigs Annalen 256, 160.

Um bei diesen Untersuchungen nicht durch Materialmangel behindert zu sein, wurden mehrere Kilogramm Gadolinit aufgeschlossen, sowie zugleich eine beträchtliche Quantität Keilhauit in Arbeit genommen. Da letzteres Mineral in chemischer Beziehung bis jetzt nur unvollständig untersucht worden ist, so seien zunächst die Erfahrungen, die bei Verarbeitung des Yttrotitanits gemacht wurden, mitgeteilt.

Untersuchung des Keilhauits.

Der Keilhauit oder Yttrotitanit wurde schon von mehreren Chemikern der Analyse unterworfen, jedoch mit wechselnden Resultaten. Rammelsberg,[1]) Erdmann[2]), sowie Forbes[3]) fanden in diesem Material im Durchschnitt:

56—58% Säuren (30% Kieselsäure, 28% Titansäure),
6% Thonerde,
7% Eisenoxyd,
19% Kalk,
9% Ytter-Erde,
1% Kalk oder Magnesia.

Das Material wird dementsprechend als ein $Ca_2 (Al, Fe, Y)_2 [(Si, Ti) O_3]_5$ aufgefasst. Eine Untersuchung über die Natur der im Keilhauit enthaltenen seltenen Erden wurde auf spektralanalytischem Wege vor Kurzem von Paul Kiesewetter und G. Krüss[4]) ausgeführt; und besonders durch einige damals erhaltene, vorläufige Resultate veranlasst, wurde vom Verfasser zunächst nochmals eine sorgfältige quantitative Analyse des Yttrotitanits unternommen.

---

[1]) Pogg. Ann. 104, 296.
[2]) Berz, Jahresbericht 25, 328.
[3]) Ed. N. Phil. J. (new series) 1, 62.
[4]) Bericht der Deutsch-chem.-Ges. 21, 2312.

Zur Verfügung stand etwa ein Kilo Keilhauit von Arendal, welches von Herrn Prof. L. F. Nilson an Prof. Krüss übersandt worden war. Es wurden schöne, reine, kleinere Krystalle ausgesucht, ein einige Gramm wiegendes Stück zerstossen, auf das Feinste im Achatmörser zerrieben und das Krystallpulver sorgfältig gebeutelt.

2,4119 gr. des gebeutelten Minerals wurden mit der achtfachen Menge reinen, sauren Kaliumsulfats zusammengerieben und im Platintiegel über dem einfachen Brenner unter stetem Umrühren sorgfältig geschmolzen und später über dem Vierbrenner längere Zeit im Fluss erhalten. Die erkaltete Schmelze wurde mit kaltem Wasser ausgezogen und der ungelöste Rückstand derselben Behandlung noch 2 Mal unterworfen. Nach viermaligem Schmelzen mit saurem Kaliumsulfat zeigte der Rückstand keine Gewichtsabnahme mehr und enthielt bis auf die zum Teil in Lösung gegangene Titansäure die Säuren des Keilhauits. Zur Analyse des Rückstandes wurde derselbe mit Flusssäure und etwas Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz abgeraucht: Fluorsilicium war entwichen und es zeigten die Säuren nach dem Glühen einen Gewichtsverlust von 0,5084 gr. Kieselsäure. Der Rückstand, welcher nur noch seltene Säuren enthielt und zum grössten Teil aus Titansäure bestand, wog 0,2736 gr.

Die drei Lösungen, erhalten durch Ausziehen der sauren Kaliumsulfat-Schmelze mit Wasser, wurden einzeln für sich behandelt.

Behandlung des ersten Auszuges: Die Lösung wurde mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag in Salpetersäure gelöst, die Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert und mehrere Stunden unter Ersatz des verdampften Wassers gekocht, wobei die Titansäure ausfiel. Da dieselbe wegen ihrer rotbraunen Farbe mit Eisen verunreinigt schien, wurde sie mehrmals auf dem Wasserbade mit Salzsäure eingedampft, der Rückstand mit

Wasser aufgenommen und filtriert. Die jetzt unlösliche Titansäure, die nun eine rein weisse Farbe angenommen hatte, wog 0,2275 gr. Aus dem Filtrat wurde das Eisen mit Ammoniak gefällt und geglüht; das Oxyd wog 0,0107 gr.

Das Filtrat der durch Kochen ausgeschiedenen Titansäure wurde mit Ammoniak fast neutralisiert und aus der noch sauren Lösung die seltenen Erden mit Oxalsäure gefällt und durch Glühen in 0,2923 gr. Oxyde der seltenen Erden übergeführt.

Die von den Erden befreite Lösung, die noch Eisen und Aluminium und geringe Mengen von Titan und Cer enthielt, wurde unter Erwärmen mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag in Salzsäure gelöst. Das in der Wärme durch Ammoniak mitgefällte Titansäurehydrat zeigte sich in verdünnter Salzsäure unlöslich und hielt bei der Behandlung mit Säure geringe Mengen von Eisen, Aluminium und Cer zurück. Es lieferte nach dem Waschen und Glühen ein etwas rotbräunliches Produkt von 0,1480 gr. Gewicht, das zur Titansäure gerechnet werden kann.

Die noch Eisen und Aluminium enthaltende Lösung wurde in Kalilauge eingetragen; der Niederschlag in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak gefällt, lieferte 0,1995 gr. Eisenoxyd. Das Filtrat von Ferrihydroxyd mit Ammoniak gefällt und geglüht, ergab 0,0875 gr. Thonerde.

Das Filtrat vom ursprünglichen Ammoniak-Niederschlag wurde mit oxalsaurem Ammoniak gefällt und lieferte 0,2935 gr. Calciumoxyd. Die Analysen der Auszüge der zweiten und dritten Schmelze der Keilhauitsäuren mit Kaliumhydrosulfat wurden in der gleichen Weise ausgeführt, wie diejenige des ersten Auszugs. Es zeigte sich, dass durch die zweite Aufschliessung nur mehr geringe Mengen von Titansäure, von seltenen Oxyden, nur wenig Calcium, Aluminium- und Eisenoxyd in

Lösung gegangen waren und dass die dritte Aufschliessung der angewandten Gramme Yttrotitanit den rückständigen Säuren nur mehr Spuren von Kalk entzogen hatte; derselbe war also nach Überführung in Sulfat und gutem Ausziehen der Säuren mit Wasser denselben schon bei den beiden ersten Aufschliessungen fast vollständig entzogen worden.

Es sind bei den Analysen der in schmelzendem Kaliumhydrosulfat unlöslichen Säuren und der bei den einzelnen Aufschliessungen in Lösung gegangenen, vornehmlich basischen Bestandteile, im Ganzen folgende Daten erhalten worden:

Angewandte Substanz 2,4119 Gramm.

	Bei den Analysen erhaltene Substanzmengen in Grammen				
	Nach dem Schmelzen mit $KHSO_4$ unlöslich. Rückstand	I. Aufschliessung	II. Aufschliessung	III. Aufschliessung	Gesammtmengen
		mit Kaliumhydrosulfat			
TiO_2 incl. Spuren von Nb_2O_5	0,2736	0,3755	0,0810	—	0,7301
SiO_2 . .	0,5084	—	—	—	0,5084
CaO . .	—	0,2935	0,0547	0,0090	0,3572
Seltene Erden . .	—	0,2925	0,0667	—	0,3592
Fe_2O_3 .	—	0,1995	0,0855	—	0,2850
Al_2O_3 .	—	0,0875	0,0495	—	0,1370
					Sa. 2,3769

Von den angewandten 2,4119 gr. Keilhauit waren bei dem wiederholten Schmelzen mit Kaliumhydrosulfat und den vielen sonstigen Operationen nur 0,0350 gr. verloren gegangen. Es ist dieses gut denkbar, da beim Aufschliessen leicht geringes Spritzen der schmelzenden

Masse stattfinden kann und es ist nicht anzunehmen, dass der geringe Ausfall an Substanz bei der Analyse dadurch bewirkt worden ist, dass irgend ein Bestandteil des Minerals überhaupt nicht bestimmt worden wäre. Es wurde deshalb die procentische Zusammensetzung des Keilhauits unter der Voraussetzung berechnet, dass bei obigen Bestimmungen 2,3769 gr. des Minerals bei den Wägungen zur Analyse gelangten.

In 100 Teilen wurden gefunden:

	Vom Verfasser gefunden:	Ungefähres Mittel der früher von Erdmann, Forbes, Rammelsberg gefundenen Procente:
$Ti\ O_2$ . . .	30,7	28,0
$Si\ O_2$ . . .	21,4	30,0
$Ca\ O$ . . .	15,0	20,0
Seltene Erden .	15,1	9,0
$Fe_2\ O_3$ . . .	12,0	7,0
$Al_2\ O_3$ . . .	5,8	6,0
	100,0	100,0

Im vorliegenden Keilhauit waren also im Verhältniss wenig $Si\ O_2$ und $Ca\ O$ vorhanden, weniger als die Formel $Ca_2\ (Al\ Fe\ Y)_2\ [(Si\ Ti)\ O_3]_5$ im Besonderen für $Ca\ O$ forderen würde. Vornehmlich sind die seltene Erden procentisch stärker vertreten. Dieselben enthielten Spuren von Ceroxyden, ziemlich viel Didym, Erbium und Holmium und wie sich bei späteren Untersuchungen zeigte, hauptsächlich Yttrium.

Wenn die Ausbeute an seltenen Erden aus Keilhauit auch nicht so vorteilhaft ist, wie bei Verarbeitung von Gadoliniten, so konnten aus den vorliegenden Yttrotitaniten wegen des verhältnismässig beträchtlichen Gehaltes an seltenen Erden doch ziemliche Mengen derselben gewonnen werden. Allerdings ist die Verarbeitung

des Yttrotitanits nicht sehr bequem, zumal die basischen Bestandteile erst durch wiederholtes Aufschliessen vollständig in Sulfat übergeführt werden. Zur Gewinnung der seltenen Erden aus grösseren Quantitäten von Keilhauit erwies sich folgendes Verfahren als das vorteilhafteste.

Zunächst wurde die Gangart, welche sich in die zum Teil derben Krystalle des Minerals eingesprengt befand, auf mechanischem Wege entfernt, der Yttrotitanit dann zerstossen, auf das feinste gepulvert und gebeutelt. Das erhaltene graue Pulver wurde in Portionen zu 150 Gramm in einer grossen Platinschale mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt und mit concentrierter Schwefelsäure versetzt und zwar letztere im Überschuss. Der Inhalt wurde über dem Vierbrenner längere Zeit unter beständigem Umrühren erhitzt und der grösste Teil der überschüssig zugesetzten Schwefelsäure abgeraucht. Die noch heisse Masse wurde fünf bis sechs Mal mit Wasser, dann mit verdünnter Salpetersäure ausgekocht, bis nichts mehr in Lösung ging. In der filtrierten Lösung wurde ein Teil der ziemlich grossen Quantitäten überschüssiger Säure mit Ammoniak abgestumpft und aus der schwach sauren Flüssigkeit mit Oxalsäure dann die Oxalate der seltenen Erden gefällt, welche nicht unbeträchtliche Mengen von Aluminium, Eisen, Kalk und Kupfer (letzteres herrührend vom Zerstossen im Messingmörser) mit niedergerissen hatten. Die Oxalate wurden in Nitrate übergeführt und aus der Lösung derselben mit einem Überschuss von Ammoniak die Hydrate gefällt. Verunreinigungen der Erden durch Kalk- und Kupferhydroxyd wurden hierdurch zum grössten Teil in Lösung gebracht und die Überführung der ausgefällten Hydroxyde in Nitrate und abermaliges Fällen mit Ammoniak wiederholt, bis die ausfallenden Hydroxyde eine schöne rötlich-weisse Farbe besassen. Dieselben wurden zur vollständigen Reinigung von Eisen

und Thonerde nochmals in Nitrate verwandelt und die Erden aus saurer Lösung abermals als Oxalate gefällt. Letztere lieferten nach dem Verglühen eine gelblichweisse Erde, die ungefähr drei bis vier Procent Ceroxyd enthielt und frei von Lnathanoxyd war. Dieselbe bestand zum grössten Teil aus Yttererde, der wohl etwas Skandinerde beigemischt war und enthielt nach spektroskopischer Prüfung von den Absorptionsspektra erzeugenden seltenen Erden vornehmlich Didymoxyd, Erbin- und Holmiumerde.

Gewinnung von Didymmaterial aus Gadoliniten

ohne fraktionirtes Abtreiben der Nitrate.

Um Erbium von Didym zu trennen, hat man bisher sich zumeist der von Mosander[1]) angegeben und von Bunsen[2]) ausgebildeten Methode bedient, welche auf der verschiedenen Löslichkeit der Kalium-Doppelsulfate beider Erden beruht. Diese Methode gestattet nach G. Krüss und L. F. Nilson[3]) keineswegs eine exakte Trennung der Didym- von den Yttererden. Auch wenn man die Lösung der gemischten Erden mit Kaliumsulfat mehrere Tage lang sättigt, bis kein Niederschlag von Doppelsulfaten mehr entsteht, so sind im Spektrum der Yttererden schwach noch mehrere Didym-Linien und im Spektrum der durch Kaliumsulfat fällbaren Erden noch Erbium- und Holmium-Linien zu beobachten. Auch schon früher wurde von L. F. Nilson[4]) auf die Unvollkommenheit dieser Trennungsmethode des Didyms von den Yttererden hingewiesen. Verfasser ver-

---

[1]) Pogg, Anm. 56, 503.
[2]) Anm. 137, 1.
[3]) Berichte der Deutsch-chem.-Ges. 20, 2140.
[4]) ibidem 15, 2525.

suchte nun, Erbium von Didym durch fraktioniertes Krystallisieren mit saurem Kaliumsulfat zu trennen. Zu diesen Versuchen wurde zunächst eine Nitratlösung von seltenen Erden verwendet, so wie dieselbe aus Keilhauit gewonnen worden war; über die Zusammensetzung und Verarbeitung dieses Materials ist im vorausgehenden Abschnitte berichtet worden.

Heisse konzentrierte saure Kaliumsulfatlösung wurde zu der schwach sauren Nitratlösung der seltenen Erden gesetzt, bis ein krystallinischer Niederschlag entstand. Derselbe wurde noch heiss abfiltriert und mit einer heissen konzentrierten Lösung von saurem Kaliumsulfat gewaschen, bis das Waschwasser mit Ammoniak keinen Niederschlag mehr erzeugte. Die Waschwässer wurden mit dem Filtrat vereinigt, diese Lösung wieder auf dieselbe Weise gefällt und diese Behandlungweise so lange fortgesetzt, bis im Filtrat des zuletzt erhaltenen Niederschlags überschüssig zugesetztes primäres Kaliumsulfat keinen Niederschlag mehr erzeugte.

In dieser Weise wurden sechs Fraktionen von Doppelsulfaten erhalten, welche gesondert durch wiederholtes Fällen ihrer Lösung mit Ammoniak und Auflösen der anfangs basischen Sulfate, später der Hydroxyde in Salpetersäure in Nitrate übergeführt wurden. Dieselben besassen die auf Tafel I. von 1 bis 6 verzeichneten Absorptionsspektren, die genau mit einem auf Wellenlängen tarirten Universalspektralapparat gemessen wurden. Es zeigte sich, dass allerdings in den ersten Fraktionen, wie vorauszusehen war, das Didym stark angereichert war, und dass thatsächlich in der letzten Fraktion der für Didym so charakteristische Doppelstreifen D_γ bei $\lambda = 579{,}2$ und 575,4 vollständig fehlte, aber in keiner Fraktion waren die Didym-Linien ohne gleichzeitiges Vorhandensein der Erbium-Linien zu beobachten. Tafel I. zeigt, dass $E\alpha$ bei $\lambda = 654{,}7$ stets sichtbar war und auf

diesem Wege ähnliche Resultate wie auf dem von Mosander und Bunsen empfohlenen Wege erhalten worden waren.

Will man sich zur Trennung des Didymoxyds von der Erbin-Erde auf die verschiedene Basicität dieser Oxyde stützen, so kann man am vorteilhaftesten entweder die gemischten Nitrate durch vorsichtiges Erwärmen fraktioniert zersetzen oder die Auflösung der gemischten Oxyde partiell, beispielsweise mit Ammoniak fällen. Der erstere Weg gehört zu den am häufigsten zur Zerlegung von Gemischen seltener Erden eingeschlagene. Es ist jedoch eine sehr mühevolle Arbeit, grössere Quantitäten von Erden durch mehrere Hundert von fraktionierten Abtreibungen möglichst zu zerlegen; ausserdem wird man bei diesen langwierigen Operationen durch das fortwährende Entweichen nitröser Dämpfe beim beständigen Umrühren der Schmelze leicht belästigt.

Es sollte deshalb versucht werden, ein aus Gadolinit stammendes, didymreiches Rohmaterial, das mir von Herrn Prof. Dr. Krüss zur Verfügung gestellt wurde, durch fraktioniertes Fällen der neutralen Nitratlösung mit sehr verdünntem Ammoniak möglichst weit zu zerlegen.

Dem Princip nach ist ja ein derartiges fraktioniertes Ausscheiden der Erden aus ihren Lösungen durch Ammoniak nicht neu; es wurde von Cleve, Crookes, Lecoq de Boisbaudran und Andern schon angewendet, jedoch stets nur, um eine bestimmte, auf anderem Wege erhaltene Erde weiterhin auf ihre Homogenität zu prüfen, oder dieselbe eventuell noch zu zerlegen. Das Fraktionieren mit Ammoniak hat vor dem partiellen Zersetzen der Nitrate durch Erhitzen den Vorteil, dass es die einzelnen Erden in den erhaltenen Niederschlägen richtiger in der Reihenfolge ihrer Basicität liefert. Denn es ist beim fraktionirten Zersetzen von Erdnitraten, auch wenn man diese Operation in Bädern von bestimmter

Temperatur vornimmt, schwer, grössere Mengen der zu breiförmigen Massen geschmolzenen Nitrate in ihren einzelnen Teilen stets auf gleichmässiger Temperatur zu erhalten. Wohl aber kann man verdünnte Erdnitratlösungen mit sehr verdünntem Ammoniak schnell und vollständig mischen, bevor eine Fällung entsteht; in sehr verdünnten Lösungen tritt erst nach einiger Zeit durch Ammoniak allmählige Trübung und dann Ausscheidung von Hydroxyd ein.

Fein gepulverte Gadolinite waren mit Salzsäure zersetzt und aus der salzsauren Lösung mit Oxalsäure die Oxalate der seltenen Erden gefällt worden. Da die überstehende Lösung stark eisenhaltig war, so wurden die niedergefallenen Oxalate häufig mit Salzsäure ausgekocht. Nach dem Trocknen und Glühen wurde ein gelblich weisses Oxyd erhalten, das vollständig in Salpetersäure löslich war. Die Nitratlösung schied beim Eindampfen beträchtliche Mengen von basischen Eisen- und Cersalzen ab, welche durch Filtration entfernt wurden. Dieses Eindampfen des Filtrats wurde einige Male wiederholt, indem stets der Rückstand mit Wasser aufgenommen wurde. Aus der jetzt erhaltenen, fast neutralen Lösung der gemischten Erdnitrate war von Prof. Dr. Krüss ein Teil des vorhandenen Erbiums zu einer Untersuchung über das Erbium entfernt worden, und die Lösung enthielt neben Erbium, Holmium, Thulium, Samarium vornehmlich Didym. Das Absorptionsspektrum dieser Lösung wurde sorgfältigst mit einem auf Wellenlängen tarierten Universalspektralapparat gemessen und ist auf Tafel II, 1 dieser Abhandlung beigefügt.

Ungefähr 300 Gramm derartiges Erdnitat wurden in sechs bis acht Liter Wasser gelöst und mit 60 Cubikcentimeter Ammoniak vom spezifischen Gewicht 0,91, die mit zwei Liter Wasser verdünnt waren, unter lebhaftem Umrühren versetzt. Es fielen die Hydroxyde der am schwächsten basischen Oxyde aus; die Nitratlösung

derselben besass das auf Tafel II., 2 verzeichnete Absorptionsspektrum. Aus dem Filtrat dieser ersten Fraktion wurde durch Fällen mit gleichen Mengen Ammoniak in verdünnter Lösung eine zweite Fraktion und so im Ganzen sieben Fraktionen gewonnen. Die Spektren von Fraktion 1 bis 3 waren unter einander fast gleich, während sie nach dem auf Tafel II verzeichneten Absorptionskurven ziemlich von denjenigen der später mit Ammoniak erhaltenen Fraktionen abwichen. Man sieht wie in den Spektren der späteren Fraktionen die Erbium-Linie bei $\lambda = 654{,}7$ immer schwächer wird und im Spektrum der letzten Fraktionen vollständig verschwunden ist. Auch die entsprechende Erbium β-Linie mit einer Absorption rechts und links von 523,1 hat die letzte Fraktion nicht mehr aufzuweisen, woraus hervorgeht, dass man aus einem Erdgemisch, welches Erbium- und Didymoxyd neben einander enthält, schon nach wenigen Fraktionen mit Ammoniak ein Didym-Material gewinnen kann, das spektralanalytisch frei von Erbium ist.

Diese Methode der Trennung des Erbiums von Didym ist bequemer und schneller ausführbar und ausserdem wohlfeiler als das fraktionierte Abtreiben der Nitrate oder wiederholtes Krystallisieren der Kaliumdoppelsulfate.

Es wurden auch aus anderen Erdgemischen, die zum Teil aus Keilhauiten stammten, ebenfalls erbiumfreie Didym-Materialien gewonnen, so dass mehrere Hundert Gramm Nitrat zur Verfügung standen, welchen das auf Tafel II. 5 verzeichnete Absorptionsspektrum zukam.

Bevor weitere Versuche mit diesem Didym angestellt wurden, befreite man es möglichst auch von den nicht Absorptionsspektra erzeugenden seltenen Erden. Zur Abscheidung zunächst der letzten Mengen von Cer[1]),

[1]) Die Hauptmasse des aus dem Gadolinit stammenden Cers war ja schon anfänglich durch einmaliges partielles Zersetzen der Nitrate entfernt.

wurde die Nitratlösung mit viel überschüssiger Natronlauge gefällt und in die stark alkalische Flüssigkeit, in welcher die Hydroxyde suspendiert waren, mehrere Tage lang Chlor eingeleitet. Es lösten sich die Hydroxyde des Didyms, Lanthans und der anderen farblosen Erden, während gelbes Ceroxydhydrat, das noch geringe Mengen von Didym zurückhielt, ungelöst zurückblieb. Dasselbe wurde abfiltriert, das Filtrat mit Salpetersäure angesäuert und gekocht, bis alles Chlor entwichen war. Nach Fällung der Erden mit Ammoniak und Auflösen in Salpetersäure wurde eine Nitratlösung erhalten, die keinerlei Cer-Reaktion mehr lieferte.

Jetzt sollte das Didym-Material möglichst von noch beigemengten farblosen Erden befreit werden. Ausser Lanthan und vielleicht geringen Mengen von Skandin- und Ytterbin-Erde konnten vornehmlich die stärkeren Basen: Ytter- und Terbin-Erden dem Didymoxyd noch beigemengt sein, denn es stammte aus den zuletzt mit Ammoniak fällbaren Fraktionen, enthielt also die Oxyde grösster Basicität. Es wurde deshalb die fast neutrale Didym-Lösung mit einem Überschuss von Kaliumsulfat krystallisieren gelassen.

Hierbei bildeten sich grosse rosenrote Krystallkrusten, enthaltend Didym, etwas Samarium und eventuell Lanthan und Skandium.

In Lösung mussten gehen: Geringe Mengen Samarium, ferner, falls vorhanden, Yttrium, Erbium, Terbium, Ytterbium. Es wurde die Lösung auf der Pumpe vom Niederschlag abgesogen, die Krystalle mit konzentriertester Kaliumsulfat-Lösung gewaschen und aus allen Filtraten mit Ammoniak Hydroxyd gefällt und in Nitrat übergeführt. Um dieses vollständig zu erreichen, wurde die Ammoniak Fällung mehrmals wiederholt. Die jetzt erhaltene Lösung zeigte im Spektrum nur ganz schwache Samarium-Linien, enthielt also vornehmlich:

Yttrium (Atomgewicht ca. 90),
Ytterbium (Atomgewicht ca. 172).
Terbium (Atomgewicht ca. 300).

Das vorliegende Oxyd wurde zur Molekulargewichtsbestimmung sorgfältigst gereinigt und ergab bei Überführung von Oxyd in wasserfreies Sulfat $R^{III} = 99{,}9$.

Dieser Wert liegt nahe bei dem Atomgewicht des Yttriums, und es ist ja naturgemäss, dass Yttererde als starke Basis dem Didym gefolgt war. Der etwas höher als Y = 90 gefundene Wert wird durch geringe Beimengungen von Terbin-Erde hervorgerufen worden sein, denn das nach dem Glühen der Oxalate erhaltene Oxyd war gelblich und nicht weiss wie die Yttererde. Auch ist es wahrscheinlicher, dass die stärkere Basis, die Terbinerde, dem Didym beim Fraktionieren mit Ammoniak folgt, als die schwach basische Ytterbinerde.

Die mit Kaliumsulfat gefällten Doppelsulfate wurden in Nitrate verwandelt und die Behandlung noch einmal wiederholt, wobei nur mehr sehr geringe Mengen von Yttererde gewonnen wurden. Dieselbe war somit vollständig aus dem Didym entfernt, denn das Kalium-Yttriumsulfat ist in sieben bis acht Teilen einer schwach sauren Lösung von Kaliumsulfat löslich.

Um aus dem Didym noch eventuell vorhandenes Lanthan zu entfernen, wurden die gefällten Doppelsulfate in viel Wasser gelöst, mit Ammoniak gefällt und nach dem Auswaschen des Kaliumsalzes aus dem Niederschlag in Schwefelsäure gelöst. Das erhaltene Sulfat wurde eingedampft, in wasserfreies Sulfat übergeführt und in kleinen Portionen unter Umrühren in Eiswasser eingetragen. Das Sulfat löste sich langsam, jedoch vollständig und wurde nach der von Mosander vorgeschlagenen Methode langsam auf 40 Grad, später höher erhitzt. Es fand jedoch keinerlei Abscheidung von Lanthansulfat statt und das in Lösung gebliebene Sulfat wurde wieder

in Nitrat übergeführt. So hatte man ein reines Didym-Präparat aus Gadolinit gewonnen. Es waren hierzu erforderlich:

1. Eine verhältnissmässig kurze Reihe von fraktionierten Fällungen mit Ammoniak aus sehr verdünnter Lösung. (Entfernung von Cer, Ytterbium, Skandium, Erbium).

2. Behandlung mit Chlor in alkalischer Flüssigkeit. (Entfernung der letzten Mengen von Cer.)

3. Zweimaliges Krystallisieren mit überschüssigem Kaliumsulfat. (Entfernung von Yttrium und Terbium.)

4. Erwärmen der Auflösung von wasserfreiem Sulfat in Eiswasser auf 40 Grad. (Entfernung von Lanthan.)

Anstatt letzterer Methode kann man bei grösserem Lanthangehalt besser nach Cleve fraktioniert mit Ammoniak fällen, wobei Lanthan sich als stärkere Base verhält.

Das gewonnene Didym enthielt noch geringe Mengen von Thulium und Samarium. Die Darstellung desselben war bedeutend bequemer als das sonst erforderliche so häufige Abtreiben der Nitrate, das, abgesehen von den entstehenden, belästigenden Dämpfen, einen grossen Vorrat von Platinschalen voraussetzt, falls die Verarbeitung grösserer Quantitäten von Erden nicht zu lange Zeit erfordern soll.

Verhalten der seltenen Erden gegen Kaliumoxalat.

Ein Unterschied im Besonderen zwischen Erbium- und Didymsalzen besteht im Verhalten der Oxalate gegen Kaliumoxalat. Nach Höglund verhält sich oxalsaure Erbinerde gegen oxalsaures Kalium wie das entsprechende Yttererde-Salz, das sich nach Cleve in einer warmen konzentrierten Kaliumoxalatlösung unter Bildung eines löslichen Kaliumdoppelsalzes auflöst.

Didym ist nicht imstande, ein derart leicht lösliches Kaliumdoppelsalz zu bilden, weshalb eine Trennung in dieser Weise versucht wurde.

Eine Lösung von gemischten, aus Keilhauit gewonnenen Erden, wurde zunächst mit Oxalsäure gefällt, die Oxalate ausgewaschen und mehrere Stunden mit einer konzentrierten Lösung von oxalsaurem Kalium gekocht. Hierbei ging ein beträchtlicher Teil des Niederschlags in Lösung, sodass alle Linien im Absorptionsspektrum der Lösung wie in dem des Niederschlags vorhanden waren. Kocht man die Oxalate nicht stundenlang mit Kaliumoxalat, sondern digeriert dieselben nur bei Zimmertemperatur, so geht ein Erbium in Lösung, dessen Absorptionsspektrum keine Spur der Didym γ-Linien bei $\lambda = 579{,}2$ und $\lambda = 575{,}4$ mehr aufweisst.

Dass neben Erbium auch ausser Yttrium andere farblose Erden beim Digerieren der Oxalate mit Kaliumoxalat in Lösung gehen, zeigte folgender Versuch. Die koncentrierte Kaliumsalz-Lösung, mit welcher die Oxalate einige Stunden digeriert waren, wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand verglüht und mit Wasser ausgezogen. Ausser dem entstandenen Kaliumkarbonat war jetzt noch ein Teil der Erden löslich[1]), denn die Lösung war durch Ammoniak fällbar.

Das gut ausgewaschene Hydroxyd lieferte eine Nitratlösung, welche in konzentriertestem Zustande und in mehrere Centimeter dicker Schicht im Absorptionsspektrum nur eine Linie zeigte, nämlich Erbium β bei $\lambda = 523{,}1$. Die Linie war nur schwach, sodass neben wenig Erbium im vorliegenden Nitrat vornehmlich eine farblose Erde enthalten sein musste. Um einen näheren Aufschluss über dieselbe zu erhalten, wurde eine Mole-

---

[1]) Es war wahrscheinlich die Zersetzung durch Glühen noch nicht vollständig beendet.

kulargewichtsbestimmung vorgenommen. Zu diesem Zwecke wurde die vorliegende Erde auf das Sorgfältigste gereinigt, indem aus der Nitratlösung zunächst geringe Mengen von Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe entfernt wurden. Das Filtrat des erhaltenen Niederschlags wurde gekocht und mit Ammoniak gefällt, das ausgefallene Hydroxyd nach dem Filtrieren in Salpetersäure gelöst, die Erde nochmals aus saurer Lösung mit Oxalsäure gefällt und das Oxalat durch Glühen in fast vollständig weisses Oxyd übergeführt. Dasselbe änderte beim Erhitzen im Wasserstoffstrome nur minimal die Farbe und bestand aus einer farblosen Erde, der Spuren von Erbin- und vielleicht auch Didym-Erden beigemengt waren.

Bei der Analyse zeigte sich, dass 0,2166 Gramm der Sauerstoffverbindung 0,4727 Gramm wasserfreies Sulfat lieferten; hieraus ergäbe sich $R^{III} = 77{,}5$.

Die auf obigem einfachen Wege aus Keilhauit gewonnene, allerdings geringe Quantität von farblosen Erden bestand hiernach zum grössten Teil aus Skandinerde, denn nur das Vorhandensein dieses Oxyds kann das Atomgewicht unter den Wert des Yttriums herabdrücken.

Verhalten von neutralen Nitratlösungen seltener Erden gegen Alkohol.

Über eine verschiedene Löslichkeit der Erdnitrate in Alkohol liegen bis jetzt keine bestimmten Mitteilungen vor. Bemerkt sei deshalb, dass die neutrale Nitratlösung der nach der Kaliumoxalat-Methode erhaltenen farblosen Erde mit niederem Atomgewicht $R^{III} = 77{,}5$ durch Zusatz von überschüssigen Alkohol vollständig gefällt werden konnte. Es war dieses auffällig, da eine gewöhnliche Nitratlösung von seltenen Erden, so wie

dieselbe beispielsweise aus Gadoliniten gewonnen wird, nicht durch Alkohol fällbar ist.

Es wurden deshalb weitere Versuche angestellt und zwar zunächst mit einem Didym-Material, das nach den oben beschriebenen Methoden gewonnen worden war und das mittlere Didym-Atomgewicht besass. Dieses Didym konnte weder durch fraktionirtes Krystallisieren, noch durch Abtreiben der Nitrate dem Spektrum nach in verschiedene Anteile zerlegt werden.

Die schwachsaure Didymnitratlösung wurde zunächst auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und durch Aufnehmen in wenig Wasser eine möglichst konzentrierte, neutrale Nitratlösung erhalten. Dieselbe wurde mit grossem Überschuss von absolutem Alkohol versetzt, der hierdurch entstehende, weissliche Niederschlag abfiltriert und mit absolutem Alkohol ausgewaschen. Die erhaltenen in Alkohol unlöslichen Nitrate wurden in wenig Wasser gelöst, abermals mit Alkohol gefällt und diese Behandlung drei Mal wiederholt. Hierbei ging stets noch ein Antheil in Lösung, während die nach dreimaliger Alkohol-Fällung als unlösliches Nitrat erhaltene Erde mehreren Molekulargewichtsbestimmungen unterworfen wurde.

Die Erde zeigte die Eigenschaft des Didymoxyds, im Wasserstoffstrom zu einem Oxydul reducierbar zu sein. Das Oxyd war hellbraun, das Oxydul sah weiss aus. 0,4521 Gramm Oxyd lieferten bei der Reduktion 0,4491 Gramm Oxydul, was einer Sauerstoffabnahme von $66\,^0/_0$ entspricht. Hieraus schon war ersichtlich, dass nicht ein Didym (Didym von Cleve, von Brauner) im gewöhnlichen Sinne vorlag, denn die beiden Oxydationsstufen des Didyms zeigten jenen Forschern eine grosse Differenz im Sauerstoffgehalt. Auch war aus dem verhältnissmässig schwachen Absorptionsspektrum der durch Alkohol gefällten Nitrate ersichtlich, dass in diesen Alkohol-Fällungen ein Gemisch von Absorptionsspektra

erzeugender und farbloser Erde vorlag. Es konnte also durch Behandlung der Nitrate mit Alkohol aus dem gewöhnlichen Didym vor Allem noch eine farblose Erde entfernt werden.

Um über die Natur dieser Erde einigen Aufschluss zu erhalten, wurden die in Alkohol unlöslichen Nitrate in Wasser gelöst, sorgfältigst zur Bestimmung gereinigt, in Oxalat, Oxyd und dann durch Constantglühen im Wasserstoffstrome in Oxydul übergeführt. Gewogene Mengen desselben wurden in wasserfreies Sulfat verwandelt und bei Analyse verschiedener Produkte folgende Resultate erhalten:

Angewandte Gramme Oxydul	Gefund. Gramme wasserfreies Sulfat	Hieraus für ein R^{III} berechnetes Atomgewicht
0,2342	0,4417	111,4
0,0861	0,1625	111,9
0,2594	0,4928	111,5
		Mittel 111,6

Die erhaltenen Werte waren beträchtlich niedriger als das mittlere Atomgewicht des Didyms 144—145. Es war hiernach, zumal auch die spektralanalytische Untersuchung auf ein Gemisch von Didym mit farbloser Erde hinwies, durch Behandlung des gewöhnlichen Didymnitrats mit Alkohol, Yttrium und wahrscheinlich auch Skandium aus dem Didym entfernt worden. Das in Alkohol unlösliche Material durch häufiger wiederholte Behandlung des neutralen Nitrats mit Alkohol weiter zu reinigen, war unmöglich; so zeigte das dreimal gefällte Material mit dem obigen mittleren Atomgewicht von 111,6 nach einer vierten Behandlung mit Alkohol fasst das gleiche Atomgewicht, nämlich $R^{III} = 111{,}28$.

Immerhin ist obiges Verhalten der Didymnitrate von Interesse und bei der Darstellung von Didym-Material zu berücksichtigen. Es ist deshalb stets die Probe anzustellen, ob sich durch Behandlung der konzentrierten neutralen Nitratlösung nicht noch eine Portion von Erde mit niederem Atomgewicht aus dem Didymoxyd ausscheiden lässt.

Obige Untersuchung über die Elemente der Yttrium- und Cerium-Gruppe bietet einige Beiträge zur Trennung dieser Elemente von einander. Es ist aus den angeführten Versuchen zugleich ersichtlich, wie unscharf die Eigenschaften der einzelnen seltenen Erden in analytischer Beziehung charakterisierbar sind und mit welchen Schwierigkeiten man bei der Trennung der einzelnen Oxyde zu kämpfen hat. Fraglich ist es deshalb, ob manche der seltenen Elemente die ihnen bis jezt zugeschriebenen Atomgewichte in der That besitzen. So hatte Auer v. Welsbach gezeigt, dass das gewöhnliche Didym, das durch Abtreiben der Nitrate früher nicht zerlegbar war, durch fraktioniertes Krystallisieren der Nitrate mit Ammoniumnitrat in Praseo- und Neodidym zerlegt werden konnte.

Aus den zuletzt oben mit geteilten Versuchen geht hervor, dass ein gleiches, durch fraktioniertes Erhitzen nicht mehr zerlegbares Didymnitrat zunächst durch Behandlung mit Alkohol in zwei verschiedene Nitrate zerlegt werden kann. Der in Alkohol unlösliche Teil besass ein bedeutend niederes Atomgewicht, als das Praseo- wie auch als das Neodidym, und es sei bemerkt, dass aus den in Alkohol löslichen Didymnitraten durch abwechselndes fraktioniertes Krystallisieren der Ammoniumdidymdoppelnitrate und der Didymsulfate einerseits stark rötliche (Neo)-Didym- andrerseits grüne (Praseo)-

Didymlösungen erhalten werden konnten. Das Spektrum derselben stimmte jedoch nicht überein mit den von Auer v. Welsbach angegebenen Daten, und es sollen deshalb diese vorläufig angestellten Versuche noch weiter fortgesetzt werden.

Fig. 1.

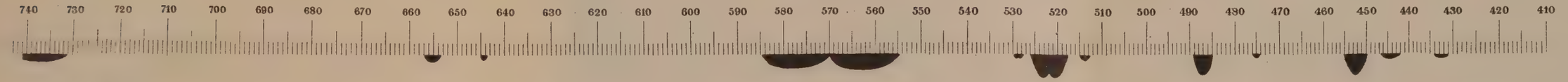

Fig. 2.

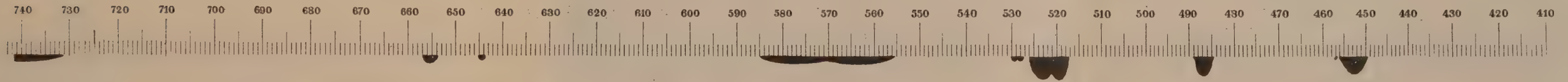

Fig. 3.

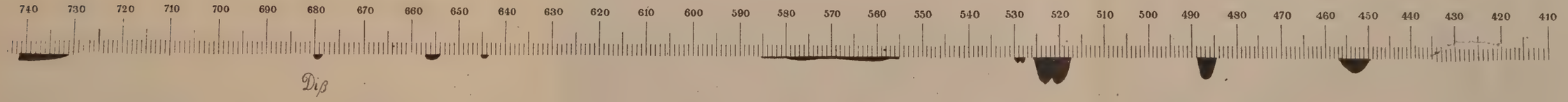

Fig. 4.

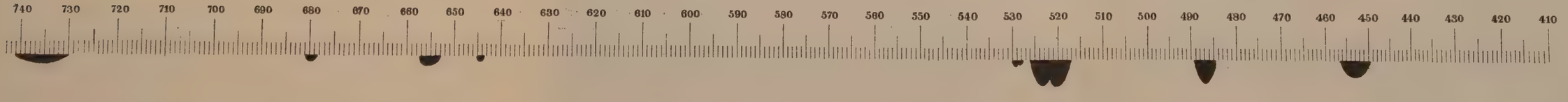

Fig. 5.

Fig. 6.

Ausgangsmaterial.

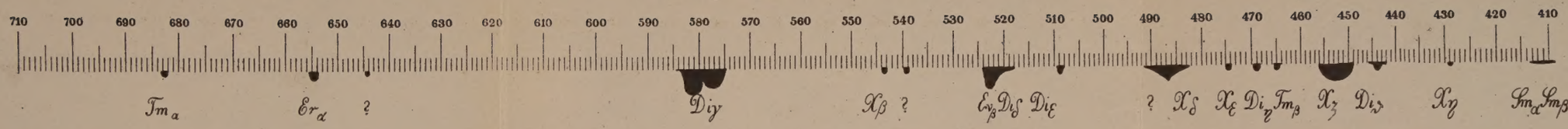

Fig. 1.

1-3. Fraktion.

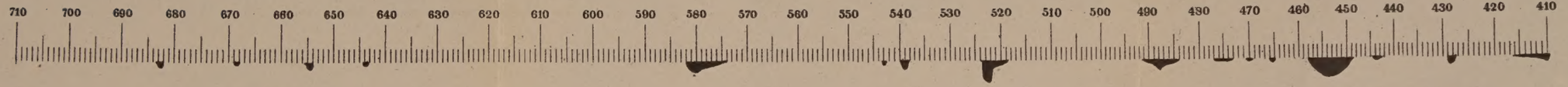

Fig. 2.

4. Fraktion.

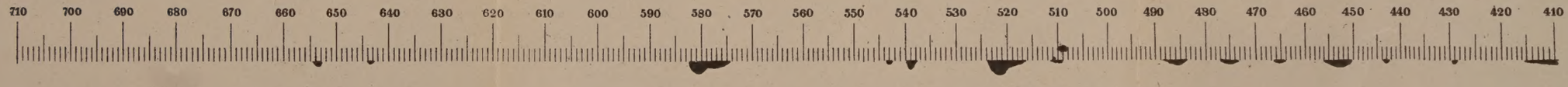

Fig. 3

5. Fraktion.

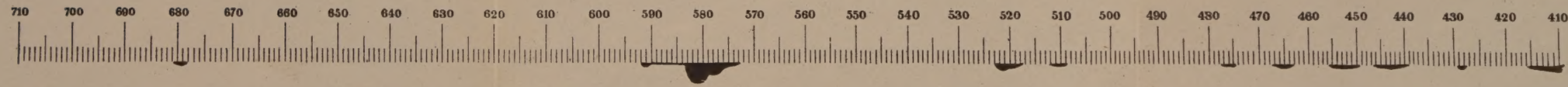

Fig. 4.

6. Fraktion.

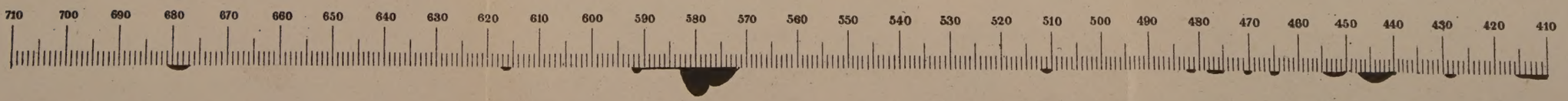

Fig. 5.